

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-100296

(43) 公開日 平成11年(1999)4月13日

(51) Int.Cl.⁶
C30B 29/04
31/20
H01L 21/265

識別記号

F I
C30B 29/04
31/20
H01L 21/265

V
Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-261505

(22) 出願日 平成9年(1997)9月26日

(71) 出願人 000005049
シャープ株式会社
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
(72) 発明者 中村 好伸
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ヤープ株式会社内
(72) 発明者 田中 潤一
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ヤープ株式会社内
(72) 発明者 大石 隆一
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ヤープ株式会社内
(74) 代理人 弁理士 梅田 勝

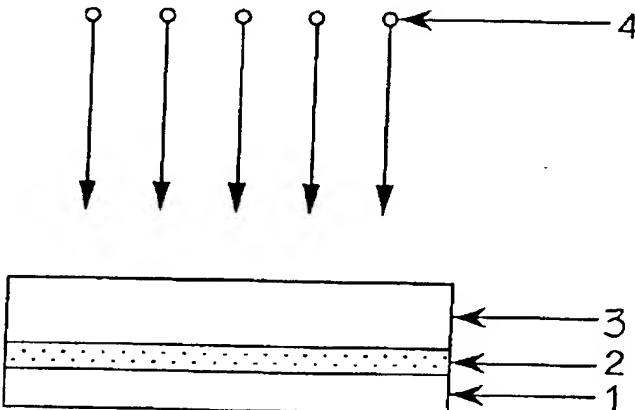
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】半導体ダイヤモンドの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 半導体ダイヤモンドの製造には、ドーパントを注入し、その後再結晶化のために熱処理をする必要があった。さらに、ダイヤモンドは準安定状態であり、相転移しないようなドーピングや熱処理を行うには、処理時間が長くなったり、ターゲットとして多結晶ダイヤモンドが用いることができないなどの問題があった。

【解決手段】 本発明では、300℃よりも高く150℃以下の温度に加熱されたダイヤモンドに、照射レートが 1×10^7 個/cm²sec. 以上 1×10^{15} 個/cm²sec. 以下でドーパント元素粒子を照射するによって、上記問題点を解決した半導体ダイヤモンドの製造方法を提供する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 300℃よりも高く1500℃以下の温度に加熱されたダイヤモンドに、照射レートが 1×10^7 個/ $\text{cm}^2 \text{sec}$. 以上 1×10^{15} 個/ $\text{cm}^2 \text{sec}$. 以下でドーパント元素粒子を照射することを特徴とする半導体ダイヤモンドの製造方法。

【請求項2】 前記ドーパント元素粒子が、アクセプタとして用いる場合においてはB, Al, Ga, In, TiのいずれかのIII族元素であることを特徴とする請求項1に記載の半導体ダイヤモンドの製造方法。

【請求項3】 前記ドーパント元素粒子が、ドナーとして用いる場合においてはN, P, As, Sb, BiのいずれかのV族元素であることを特徴とする請求項1に記載の半導体ダイヤモンドの製造方法。

【請求項4】 前記ドーパント元素粒子を照射する時の照射エネルギーが、1keV以上10MeV以下であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の半導体ダイヤモンドの製造方法。

【請求項5】 前記ドーパント元素粒子としてIII族元素とV族元素とを順次又は同時に照射する注入する場合に、前記III族元素の照射エネルギーと前記V族元素の照射エネルギーとを異ならすことによって、pn接合素子を作製することを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の半導体ダイヤモンドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐環境性素子として期待される半導体ダイヤモンドの製造方法に関し、n型、p型の半導体ダイヤモンド、及びpn接合ダイヤモンド素子を得るためのダイヤモンドへのドーパント元素注入を行う半導体ダイヤモンドの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、半導体ダイヤモンドとしては、ホウ素を含む天然のp型の半導体ダイヤモンド及びホウ素をドープしたp型合成ダイヤモンドが報告されているが、n型の半導体ダイヤモンドの確かな報告はない。また、イオン注入によるダイヤモンドの伝導型の制御も達成されていない。これは、イオン照射により破壊されたダイヤモンド構造を熱処理により元に戻すことが困難であることに起因している。つまり、炭素の平衡状態は黒鉛構造であり、ダイヤモンド構造は準安定状態であるため、通常の熱処理では黒鉛に相転移するのである。

【0003】 そこで、ダイヤモンド単結晶のチャンネリング方位よりイオン注入を行い、イオンによる損傷をできるだけ小さくし、イオン注入後熱処理してダイヤモンド構造を回復させる方法（特開平5-29244号公報）や、イオン注入によって生じる損傷箇所にのみレーザー光線を照射して熱処理することによってダイヤモンド構造に回復させる方法（特開平5-24991号公報）などが報告されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、チャンネリング方位より注入する方法では、コリメートされたイオンビームをつくる必要があるうえに、ダイヤモンドのチャンネリング方位を正確に求めなくてはならない。更に、チャンネリング方位を決定できない多結晶半導体ダイヤモンドは製造できないという問題点がある。

【0005】 また、損傷箇所のみレーザー光線を照射して熱処理する方法では、通常のレーザー光線の照射面積

10 は 1cm^2 以下程度であるため、ダイヤモンドの面積が大きくなるとレーザー光線をラスターすることが必要となり、また、ダイヤモンドの面積に比例してイオン注入後の熱処理の時間がかかるという問題点がある。

【0006】 従って、本発明の目的は、より半導体ダイヤモンドの製造コストを低減し、また、半導体ダイヤモンドを形成するのに必要な処理時間を短くすることである。

【0007】 また、ターゲットダイヤモンドとして、単結晶ダイヤモンド、多結晶ダイヤモンドのどちらでも製造が可能とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の半導体ダイヤモンドの製造方法は、300℃よりも高く1500℃以下の温度に加熱されたダイヤモンドに、照射レートが 1×10^7 個/ $\text{cm}^2 \text{sec}$. 以上 1×10^{15} 個/ $\text{cm}^2 \text{sec}$. 以下でドーパント元素粒子を照射することを特徴とする。

【0009】 また、前記ドーパント元素粒子が、アクセプタとして用いる場合においてはB, Al, Ga, In, Tiからなる群のうち少なくとも1つ以上のIII族元素であり、または、ドナーとして用いる場合にはN, P, As, Sb, Biからなる群のうち少なくとも1つ以上のV族元素であることを特徴とする。

【0010】 また、前記ドーパント元素粒子を照射する時の照射エネルギーが、1keV以上10MeV以下であることが好ましい。

【0011】 さらに、pn接合素子とする半導体ダイヤモンドの製造方法は、前記ドーパント元素粒子としてIII族元素とV族元素とを順次又は同時に照射する注入する時に、前記III族元素の照射エネルギーと前記V族元素の照射エネルギーとを異ならせることを特徴とする。

【0012】 以下、原理について述べる。従来、ドーパント元素として正イオン、負イオン、中性粒子などの粒子注入を行う方法では、通常ターゲットであるダイヤモンドを水冷し、室温中で粒子注入を行うのが一般的であるが、この場合ターゲットの結晶構造が破壊され非晶質となる。しかし、加熱した状態のダイヤモンドにドーパント元素粒子を照射すると、ドーパント元素粒子注入によってできた欠陥が、個々に独立した熱的な運動をし、

注入されダイヤモンド格子中に静止したドーパント原子、あるいはダイヤモンド構造の格子位置から弾き出された炭素原子と結び付き、再配列が誘起される粒子照射誘起結晶成長によって、後からのドーパント元素粒子注入中にドーパント原子あるいは炭素原子をダイヤモンド構造の格子中に取り込んでいく。本発明では、ドーパント元素粒子線照射によってできた局部的な損傷を直ちに再結晶化していくため、非晶質状態あるいは黒鉛構造になることなく、ダイヤモンド構造に回復させることができる。

【0013】この場合、ターゲットダイヤモンドの温度が300℃よりも高く、1500℃以下のとき効率よく結晶回復することが確認された。この範囲よりも低い温度では、ドーパント元素粒子注入によってできた欠陥が凍結され、移動できなくなるため、再配列化が起こらず、結晶回復が起こらないで非晶質化が進行する。また、この範囲よりも高い温度では、ダイヤモンド構造から黒鉛構造に相転移する。

【0014】ドーパント元素粒子の照射レートについては、 1×10^7 個/ $\text{cm}^2 \text{ sec}$. 以上、 1×10^{15} 個/ $\text{cm}^2 \text{ sec}$. 以下のとき効率よく結晶回復することが確認された。この範囲よりも低い照射レートでは、半導体ダイヤモンドとして機能するのに必要な量のドーパントを注入するのに時間がかかり過ぎ、実用的でない。また、この範囲よりも高い照射レートでは、ドーパント元素粒子注入によってできた欠陥が高密度になり、欠陥同士が互いに結合しあって安定な大きな欠陥を形成し、再配列に寄与せず、非晶質化が進行する。

【0015】特開平5-29244号公報、特開平5-24991号公報の方法では、安定な大きな欠陥が形成しないよう欠陥を凍結するために温度を300℃以下に保つとあるが、300℃よりも高い温度でもドーパント元素粒子の照射レートが 1×10^{15} 個/ $\text{cm}^2 \text{ sec}$. 以下であれば、欠陥は個々に独立した熱的な運動をし、安定な大きな欠陥は形成されなかった。したがって、特開平5-29244号公報、特開平5-24991号公報の方法は、 1×10^{15} 個/ $\text{cm}^2 \text{ sec}$. よりも高い照射レートでイオン照射したものと推定される。

【0016】ドーパント元素粒子の照射エネルギーについては、1 keV以上10 MeV以下のとき効率よく結晶回復することが確認された。この範囲よりも低い照射エネルギーでは、スパッタリングが優先的に起こり、ダイヤモンド内に打ち込まれるドーパント量が著しく少くなり、実用的でない。また、この範囲よりも高い照射エネルギーでは、結晶に与えるダメージが大きく結晶回復効率が著しく低下する。

【0017】ドーパント元素粒子として炭素以外であれば、上記以外の元素を用いても構わないが、以下に示す元素が好ましい。ドーパント元素粒子がB, Al, Ga, In, TiなどのIII族元素の場合、ダイヤモ

ド格子中に取り込まれたドーパント元素がアクセプタとして機能し、p型半導体ダイヤモンドとなる。ドーパント元素粒子がN, P, As, Sb, BiなどのV族元素の場合、ダイヤモンド格子中に取り込まれたドーパント元素がドナーとして機能し、n型半導体ダイヤモンドとなる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、具体的実施例を用いて本発明を詳細に説明する。

10 【実施例1】本発明の第1の実施例を図1を用いて説明する。ターゲット加熱用ヒータ1を取り付けたターゲットホルダ2に単結晶アンドープダイヤモンド3をセットし、単結晶アンドープダイヤモンド3の温度を500℃に保持する。これに、ドーパント元素粒子として照射エネルギー100 keVのホウ素正イオンビーム4を照射レート 1×10^{10} ions/ $\text{cm}^2 \text{ sec}$. で照射した。このとき、ターゲットチャンバ内の真空度は 1×10^{-5} Torr. 以下であった。ホウ素ドーズ量は 1×10^{15} ions/ cm^2 とした。

20 【0019】イオン注入後のターゲットのラマン分光測定の結果を図2に示す。図2に見られるように、ダイヤモンド結晶ピークのみが認められ、非晶質炭素および黒鉛ピークは認められない。したがって、本願発明のイオン注入によるダイヤモンド結晶構造の損傷は認められず、ホウ素がダイヤモンド構造の格子位置に入ったことが確認された。また、イオン注入後のダイヤモンドはp型の電気特性となった。

【0020】また、ホウ素負イオン注入およびホウ素中性粒子注入を行った場合も同様の結果を得た。また、他のIIII族ドーパント元素として、例えば、Al, Ga, In, Tiを用いた場合にも同様の結果を得た。

30 【0021】【実施例2】本発明の第2の実施例を図3を用いて説明する。ターゲット加熱用ヒータ1を取り付けたターゲットホルダ2に、多結晶アンドープダイヤモンド5をセットし、多結晶アンドープダイヤモンド5の温度を500℃に保持する。これに、ドーパント元素粒子として照射エネルギー100 keVのホウ素正イオンビーム4を照射レート 1×10^{11} ions/ $\text{cm}^2 \text{ sec}$. で照射した。このとき、ターゲットチャンバ内の真空度は 1×10^{-5} Torr以下であった。ホウ素ドーズ量は 1×10^{15} ions/ cm^2 とした。

40 【0022】イオン注入後のターゲットのラマン分光測定の結果を図2に示す。図2に見られるように、ダイヤモンド結晶ピークのみが認められ、非晶質炭素および黒鉛のピークは認められない。従って、本願発明のイオン注入によるダイヤモンド結晶構造の損傷は認められず、ホウ素がダイヤモンド構造の格子位置に入ったことが確認された。また、イオン注入後のダイヤモンドはp型の電気特性となった。

【0023】また、ホウ素負イオン注入およびホウ素中

性粒子注入を行った場合も同様の結果を得た。また、他のIII族ドーパント元素についても実施例1と同様の結果を得た。

【0024】〔実施例3〕本発明の第3の実施例を図4を用いて説明する。ターゲット加熱用ヒータ1を取り付けたターゲットホルダ2に、単結晶アンドープダイヤモンド3をセットし、単結晶アンドープダイヤモンド3の温度を1000°Cに保持する。これに、ドーパント元素粒子として照射エネルギー150keVのリン負イオンビーム6を照射レート 1×10^{13} ions/cm²sec.で照射した。このとき、ターゲットチャンバ内の真空度は 1×10^{-5} Torr.以下であった。リンドーズ量は 1×10^{15} ions/cm²とした。

【0025】イオン注入後のラマン分光測定の結果を図2に示す。図2に見られるように、ダイヤモンド結晶ピークのみが認められ、非晶質炭素および黒鉛のピークは認められない。したがって、本イオン注入によるダイヤモンド結晶構造の損傷は認められず、リンがダイヤモンド構造の格子位置に入ったことが確認された。イオン注入後のダイヤモンドはn型の電気特性となった。

【0026】また、リン正イオン注入およびリン中性粒子注入を行った場合も同様の結果を得た。また、他のV族ドーパント元素、例えば、N, As, Sb, Biについても同様の結果を得た。

【0027】〔実施例4〕本発明の第4の実施例を図5を用いて説明する。ターゲット加熱用ヒータ1を取り付けたターゲットホルダ2に、多結晶アンドープダイヤモンド5をセットし、多結晶アンドープダイヤモンド5の温度を1000°Cに保持する。これに、ドーパント元素粒子として照射エネルギー150keVのリン負イオンビーム6を照射レート 1×10^{13} ions/cm²sec.で照射した。このとき、ターゲットチャンバ内の真空度は 1×10^{-5} Torr.以下であった。リンドーズ量は 1×10^{15} ions/cm²とした。

【0028】イオン注入後のラマン分光測定の結果を図2に示す。図2に見られるように、ダイヤモンド結晶ピークのみが認められ、非晶質炭素および黒鉛のピークは認められない。したがって、本願発明のイオン注入によるダイヤモンド結晶構造の損傷は認められず、リンがダイヤモンド構造の格子位置に入ったことが確認された。また、イオン注入後のダイヤモンドはn型の電気特性となった。

【0029】また、リン正イオン注入およびリン中性粒子注入を行った場合も同様の結果を得た。また、他のV族ドーパント元素についても同様の結果を得た。

【0030】〔実施例5〕本発明の第5の実施例を図6を用いて説明する。ターゲット加熱用ヒータ1を取り付けたターゲットホルダ2に単結晶ホウ素ドープp型ダイヤモンド7をセットし、単結晶ホウ素ドープダイヤモンド7の温度を1200°Cに保持する。これに、ドーパント元素粒子として照射エネルギー150keVのリン正イオンビーム8を照射レート 1×10^{13} ions/cm²sec.で照射した。このとき、ターゲットチャンバ内の真空度は 1×10^{-5} Torr.以下であった。リンドーズ量は 1×10^{15} ions/cm²とした。

ト元素粒子として照射エネルギー150keVのリン正イオンビーム8を照射レート 1×10^{13} ions/cm²sec.で照射した。このとき、ターゲットチャンバ内の真空度は 1×10^{-5} Torr.以下であった。リンドーズ量は 1×10^{15} ions/cm²とした。

【0031】イオン注入後のラマン分光測定の結果を図2に示す。図2に見られるように、ダイヤモンド結晶ピークのみが認められ、非晶質炭素および黒鉛のピークは認められない。したがって、本願発明のイオン注入によるダイヤモンド結晶構造の損傷は認められず、リンがダイヤモンド構造の格子位置に入ったことが確認された。

【0032】リンがドープされた領域はイオン注入後にn型の電気特性となり、pn接合素子が作製できた。また、リン負イオン注入およびリン中性粒子注入を行った場合も同様の結果を得た。また、他のV族ドーパント元素についても同様にpn接合素子が作製できた。また、多結晶ダイヤモンドに照射した場合についても同様にpn接合素子が作製できた。

【0033】〔実施例6〕本発明の第6の実施例を図7を用いて説明する。ターゲット加熱用ヒータ1を取り付けたターゲットホルダ2に単結晶アンドープダイヤモンド3をセットし、単結晶アンドープダイヤモンド3の温度を1300°Cに保持する。これに、アクセプタとして、照射エネルギー30keVのホウ素負イオンビーム9を照射レート 1×10^{13} ions/cm²sec.で照射した。このとき、ターゲットチャンバ内の真空度は 1×10^{-5} Torr.以下であった。ホウ素ドーズ量は 1×10^{15} ions/cm²とした。

【0034】その後、ドナーとして、照射エネルギー150keVのリン正イオンビーム10を照射レート 1×10^{13} ions/cm²sec.で照射した。リンドーズ量は 1×10^{15} ions/cm²とした。

【0035】イオン注入後のラマン分光測定の結果を図2に示す。図2に見られるように、ダイヤモンドのピークのみが認められ、非晶質炭素および黒鉛のピークは認められない。したがって、本願発明の本イオン注入による結晶構造の損傷は認められず、ホウ素及びリンがダイヤモンド構造の格子位置に入ったことが確認された。

【0036】イオン注入後にホウ素がドープされた領域はp型、リンがドープされた領域はn型の電気特性となり、pn接合素子が作製できた。本実施例の場合、リン正イオンを照射エネルギー150KeVとして、半導体ダイヤモンドの深い方向までn型化させ、ホウ素を照射エネルギー30KeVとして浅い深さのみをp型化させることによって、pn接合素子を形成している。本実施例の場合、III族ドーパント元素、V族ドーパント元素の順に照射したが同時にあるいは逆の順に照射しても、照射エネルギーを異ならせていればpn接合素子が形成できた。

【0037】また、ホウ素及びリンをそれぞれ正、負イ

オン、中性粒子で注入を行った場合も同様の結果を得た。他の I I I 族ドーパント元素とV族ドーパント元素の組み合わせについても同様に p n 接合素子が作製できた。また、多結晶ダイヤモンドに照射した場合についても同様に p n 接合素子が作製できた。

【0038】

【発明の効果】本願発明では、熱処理するのにラスターとしたレーザー光線を用いるなどの工程、設備を必要としないので、半導体ダイヤモンドの製造コストを低減することができる。また、ターゲットダイヤモンドとして、単結晶ダイヤモンド、多結晶ダイヤモンドのどちらでも製造が可能である。更に、ドーパント元素粒子を注入して半導体ダイヤモンドを形成するのに必要な処理時間はダイヤモンドの面積によらず、短時間で形成できる。

【0039】従って、本発明の半導体ダイヤモンド製造方法によりダイヤモンドの n 型、p 型を利用した半導体素子が可能となり、耐環境性の半導体素子が得られるので本発明の工業的価値は高い。

【図面の簡単な説明】

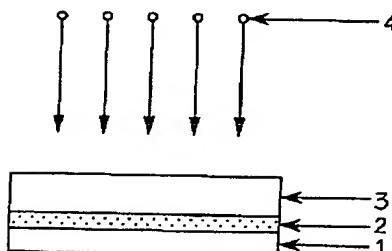
7

- 【図 1】実施例 1 のホウ素正イオン注入概略図である。
- 【図 2】本発明に係る方法で製造した半導体ダイヤモンドのラマン分光測定結果である。
- 【図 3】実施例 2 のホウ素正イオン注入概略図である。
- 【図 4】実施例 3 のリン負イオン注入概略図である。
- 【図 5】実施例 4 のリン負イオン注入概略図である。
- 【図 6】実施例 5 のリン正イオン注入概略図である。
- 【図 7】実施例 6 のホウ素負イオン、リン正イオン注入概略図である。

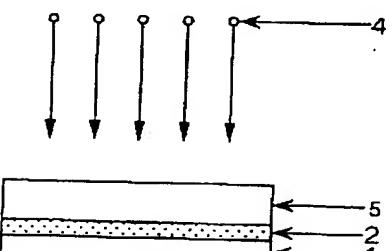
10 【符号の説明】

- 1 ターゲット加熱用ヒータ
- 2 ターゲットホルダ
- 3 単結晶アンドープダイヤモンド
- 4 ホウ素正イオンビーム
- 5 多結晶アンドープダイヤモンド
- 6 リン負イオンビーム
- 7 単結晶ホウ素ドープダイヤモンド
- 8 リン正イオンビーム
- 9 ホウ素負イオンビーム
- 20 10 リン正イオンビーム

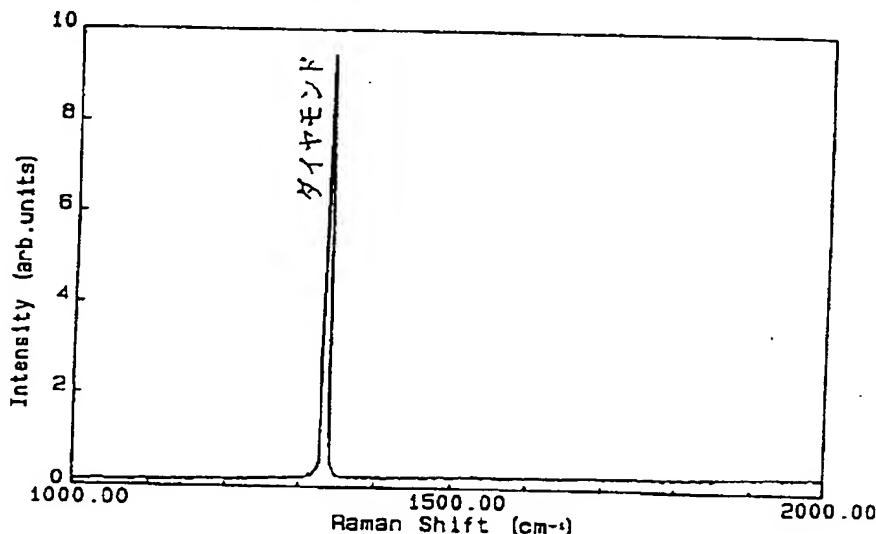
【図 1】



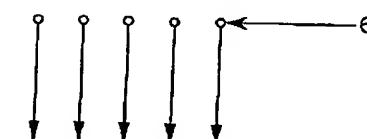
【図 3】



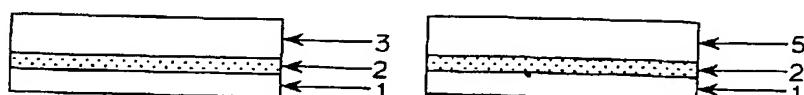
【図 2】



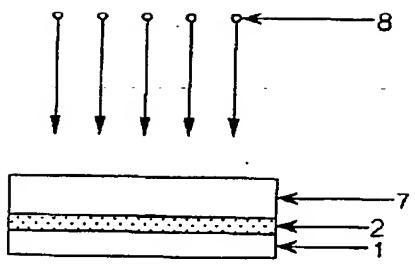
【図 4】



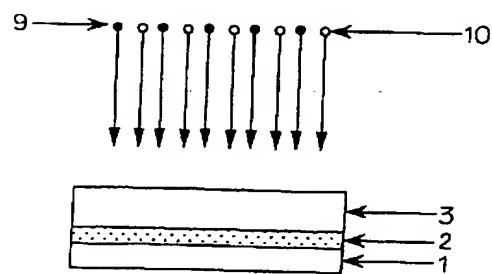
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(72)発明者 幡 俊雄

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ヤープ株式会社内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-100296
(43)Date of publication of application : 13.04.1999

(51)Int.CI.

C30B 29/04
C30B 31/20
H01L 21/265

(21)Application number : 09-261505
(22)Date of filing : 26.09.1997

(71)Applicant : SHARP CORP
(72)Inventor : NAKAMURA YOSHINOBU
TANAKA JUNICHI
OISHI RYUICHI
HATA TOSHI

(54) PRODUCTION OF SEMICONDUCTOR DIAMOND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce the production cost and to shorten the required time for treatments by irradiating a diamond heated to a temp. within a specified range with dopant-element particles in an irradiation rate within a specified range. **SOLUTION:** In this production, a diamond heated to 300 to 1,500° C is irradiated with dopant-element particles in a 1×10^7 to 1×10^{15} particles/cm².sec irradiation rate to produce the objective semiconductor diamond. As the target diamond, any of single crystal and polycrystalline diamonds can be used. As the dopant element, a group III element such as B, Al, Ga, In or Tl is used when the dopant element is used as an acceptor, or a group V element such as N, P, As, Sb or Bi is used when the dopant element is used as a donor. Also, the irradiation energy used is preferably 1 KeV to 10 MeV. By heating the diamond to a temp. within thus specified range at the time of irradiating a diamond, defects due to the dopant element injection are subjected to recrystallization by thermal motion to avoid any amorphous-state formation or any graphitization and to restore their structures to the original diamond structure.